

DOCKET NO.: 270628US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Kenichi WAKUI, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/13425

INTERNATIONAL FILING DATE: October 21, 2003

FOR: PROCESS FOR PRODUCING OLEFIN BY CATALYTIC CRACKING OF
HYDROCARBON

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Japan	2002-312539	28 October 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/13425. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618

Surinder Sachar
Registration No. 34,423
Corwin P. Umbach, Ph.D.
Registration No. 40,211

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP03/13425
26.11.03

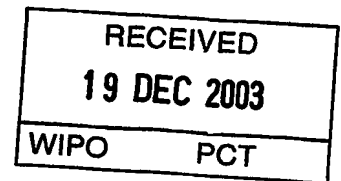
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 0 月 2 8 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 1 2 5 3 9
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 1 2 5 3 9]

出 願 人 出 光 石 油 化 学 株 式 会 社
Applicant(s):

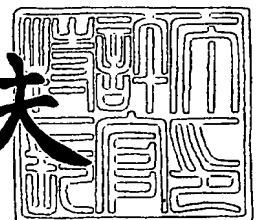


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 0 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 IP12202

【提出日】 平成14年10月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07C 4/06

【発明の名称】 炭化水素の接触分解によるオレフィンの製造方法

【請求項の数】 4

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県徳山市新宮町 1 番 1 号

 【氏名】 涌井 顕一

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県徳山市新宮町 1 番 1 号

 【氏名】 中村 義弘

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県徳山市新宮町 1 番 1 号

 【氏名】 林 光秋

【特許出願人】

 【識別番号】 000183657

 【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100078732

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 大谷 保

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 003171

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0000936

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 炭化水素の接触分解によるオレフィンの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炭化水素原料を接触分解してオレフィンを製造するにあたり、希土類元素を含有し、かつ、マンガンおよび／またはジルコニウムを含有する、ペンタシル型のゼオライトを触媒として用いることを特徴とするオレフィンの製造方法。

【請求項 2】 該触媒における希土類元素の含有量がゼオライト中のアルミニウムに対し原子比で 0.4～2.0 の範囲であることを特徴とする請求項 1 記載のオレフィンの製造方法。

【請求項 3】 該触媒がさらに 0.1～5 質量%のリンを含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のオレフィンの製造方法。

【請求項 4】 水蒸気存在下に接触反応を行う請求項 1～3 のいずれかに記載のオレフィンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、炭化水素の接触分解によるオレフィンの製造方法に関し、さらに詳しくは、炭化水素原料を、特定の触媒を使用して接触分解することにより、軽質オレフィン、主としてエチレン及びプロピレンを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

エチレン、プロピレン等の軽質オレフィンは各種化学品の基礎原料として重要な物質である。従来、これらの軽質オレフィンの製造方法としては、エタン、プロパン、ブタン等のガス状炭化水素あるいはナフサ等の液状炭化水素を原料とし、外熱式の管状炉内で水蒸気雰囲気下に加熱分解する方法が広く実施されている。しかしながらこの方法では、オレフィン収率を高めるため 800℃以上の高温を必要とすること、またそのために高価な装置材料を使用しなければならないという経済的に不利な点を有している。

【0003】

このため、触媒を用いた炭化水素の接触分解法が種々検討されてきている。それらの中でも固体酸とくに ZSM-5 等のペンタシル型ゼオライトを用いた場合は、500～700℃程度の反応温度で比較的高いエチレン・プロピレン収率（それぞれ約10～30質量%）が得られるため、数多くの例が報告されている。

例えば、特定の酸量や酸強度を有する ZSM-5 型触媒（例えば、特許文献1、2 参照）、銅、コバルト等の遷移金属を含有させた ZSM-5 型触媒（例えば、特許文献3、4 参照）による接触分解法が開示され、また、希土類元素を含有する ZSM-5 型触媒（例えば、特許文献5～9 参照）による接触分解法が開示されている。一般に、これらのゼオライト触媒を用いた反応では、炭化水素の過分解や水素移行反応で生成するカーボン（コーク）が触媒上に付着し、活性劣化を起こすという問題点があるため、流動床式反応による連続再生（例えば、特許文献5～7 参照）、あるいは大量のスチーム共存下での反応（例えば、特許文献8、9 参照）等が必要となる。しかしながら、再生のために導入したスチームあるいはカーボンの燃焼によって生成する高温スチームによってゼオライト格子からの脱アルミニウムが起こり、このため触媒活性化の永久劣化が生じるという問題点がある。したがって、これらのゼオライト触媒を工業的に長時間使用するためには、ゼオライトの耐水熱安定性の向上が不可欠である。

【0004】

ゼオライトの耐水熱安定性は、一般に結晶性の向上あるいは $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の増大に従って向上する。例えば、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比10以上の高シリカ型ゼオライトが耐熱性に優れているとされている（非特許文献1 参照）。しかしながら、これらの触媒は工業的条件でのより長期の使用には耐久性が不十分であり、そのため種々の改良が行われている。

例えば、Fe、Cu、Co、Ni、Cr、Mn等の遷移金属およびカリウムまたはセシウムを含有させた高耐水熱性 ZSM-5 型ゼオライト（例えば、特許文献10～13 参照）は、カリウム・セシウム等のアルカリ金属を含むため酸強度が低く、接触分解触媒としては使用できない。Mn 含有 ZSM-5 型触媒で耐水熱性が向上することを記載する論文もあるが、接触分解における触媒性能は不明

である（非特許文献 1 参照）。また、Mn および／または Re 含有 ZSM-5 型触媒を用いた炭化水素の接触分解反応が開示されているが、耐久性に関する記載はなく、副生成物である芳香族が多いためオレフィン選択率は 40% 以下と低い（特許文献 14 参照）。

さらに、ゼオライトと、無機マトリックス中に分散した Mn からなる触媒を用いた流動接触分解法が開示されているが、ガソリン製造を目的としたものであり、またゼオライト中に Mn を含有させた場合はガソリンのオクタン価が低下するため好ましくない、としている（特許文献 15、16 参照）。また、Mn と希土類元素で修飾した大細孔径（Y 型）ゼオライトによる接触分解法で高オクタン価のガソリンが得られることが開示されているが、エチレン、プロピレンはほとんど得られておらず、また耐久性に関する記載もない（特許文献 17 参照）。

その他の修飾剤、例えば Zr 等についてもゼオライトの耐水熱安定性を向上することが、開示されているが、400℃程度の比較的低い温度で検討されており、さらに希土類元素との複合効果あるいはオレフィン製造に有効に利用できるかどうかについては不明である（例えば、特許文献 18 参照）。

【0005】

上記のように、炭化水素を接触分解し、オレフィンを高収率で長期間安定に製造できる接触分解方法は確立されていないのが現状である。

【0006】

【特許文献 1】

特開平 3-504737 号公報

【特許文献 2】

特開平 6-346062 号公報

【特許文献 3】

特開平 2-1413 号公報

【特許文献 4】

特開平 2-184638 号公報

【特許文献 5】

米国特許第 5232675 号公報

【特許文献6】

米国特許第5380690号公報

【特許文献7】

欧州特許第727404号公報

【特許文献8】

特開平11-180902号公報

【特許文献9】

特開平11-253807号公報

【特許文献10】

特開平4-50115号公報

【特許文献11】

特開平4-55310号公報

【特許文献12】

特開平4-78443号公報

【特許文献13】

特開平4-78444号公報

【特許文献14】

特開平8-299166号公報

【特許文献15】

特開平7-323229号公報

【特許文献16】

特開平11-300210号公報

【特許文献17】

米国特許第4956075号公報

【特許文献18】

特開平3-505844号公報

【非特許文献1】

「Studies in Surface Science and Catalysis」、1996年、105巻、p. 1549

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、ガス状あるいは液状炭化水素を原料に、従来法より低温で接触分解し、芳香族炭化水素や重質物等の副生成物を抑制し、エチレン、プロピレン等の軽質オレフィンを、選択的に高収率で、かつ、長期間安定に製造することができる、炭化水素の接触分解によるオレフィンの製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【問題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を進めた結果、希土類元素を含み、かつマンガン及び／またはジルコニウムを含むペンタシル型ゼオライトでは、耐水熱性が著しく向上し、炭化水素の接触分解反応において長時間安定してオレフィンが高収率で得られることを見出し、本発明を完成した。

【0009】

すなわち、本発明は、

- (1) 炭化水素原料を接触分解してオレフィンを製造するにあたり、希土類元素を含有し、かつ、マンガンおよび／またはジルコニウムを含有する、ペンタシル型のゼオライトを触媒として用いることを特徴とするオレフィンの製造方法、
 - (2) 該触媒における希土類元素の含有量がゼオライト中のアルミニウムに対し原子比で0.4～2.0の範囲であることを特徴とする上記(1)記載のオレフィンの製造方法、
 - (3) 該触媒がさらに0.1～5質量%のリンを含有することを特徴とする上記(1)又は(2)記載のオレフィンの製造方法、および
 - (4) 水蒸気の存在下に接触反応を行う上記(1)～(3)のいずれかに記載のオレフィンの製造方法、
- を提供するものである。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明で使用する炭化水素原料としては、常温、常圧でガス状または液状の炭

化水素類が使用できる。一般的には、炭素数2～30、好ましくは2～20のパラフィン又はこれを主成分（10質量%以上）とする炭化水素原料が用いられる。このような炭化水素原料としては、例えば、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン等のパラフィン類、あるいはナフサ、軽油等の軽質炭化水素留分を挙げることができる。また、原料成分は飽和炭化水素に限定されるものではなく、不飽和結合を有する成分を含有するものでも使用できる。

【0011】

本発明の触媒は、希土類元素を含有し、かつ、マンガンおよび／またはジルコニウムを含有するペンタシル型ゼオライトを主成分とする。該ゼオライトとしては、特にZSM-5及び／又はZSM-11が好ましい。ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比は25～800、好ましくは40～600であり、さらに好ましくは80～300である。

【0012】

希土類元素としてはどのようなものでも使用できるが、好ましくは、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、サマリウム、ガドリニウム、ジスプロシウム等を挙げることができる。希土類元素は、それぞれを単独で使用しても、また、2種以上を混合して使用してもよい。触媒への希土類の修飾は、種々の塩、例えば酢酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、硫酸塩、炭酸塩、あるいはアルコキシド、アセチルアセトナト等を使用し、イオン交換法、含浸法あるいは水熱合成法その他の方法で行うことができる。

【0013】

本触媒の性能発現には、希土類元素に加えてさらにマンガンあるいはジルコニウムのいずれか1種または両方を触媒に含有させることが必須である。マンガンおよび／またはジルコニウムのゼオライトへの導入は、それぞれの各種化合物を用いたイオン交換法、含浸法あるいは水熱合成法その他の方法で行うことができる。ゼオライトに対する希土類、マンガン、ジルコニウムの修飾の順序は特にこだわらないが、マンガンおよび／またはジルコニウムによる修飾を行った後、希土類元素での修飾を行う方がより好ましい。

【0014】

本触媒での希土類元素、マンガンおよび／またはジルコニウムはゼオライト上に担持あるいは含有されていることが重要であり、ゼオライトと希土類、マンガンおよび／またはジルコニウムの化合物（酸化物等）を物理的に混合しただけでは本触媒の効果は得られない。

【0015】

本発明の触媒において、希土類元素の含有量は、ゼオライト中のアルミニウムに対し原子比で0.4～20、好ましくは0.6～5、さらに好ましくは1～3であり、これらの値より含有量が少ない場合は副生成物である重質コークや芳香族が多くなり、含有量が多すぎる場合は触媒活性が低くなりオレフィン収率が低下する。マンガンおよび／またはジルコニウムの含有量は、その合計のモル数が、ゼオライト中のアルミニウムのモル数に対し、0.1～20、好ましくは0.5～10、さらに好ましくは1～5である。これらの値より含有量が少ない場合は耐水熱安定性が低くなり、含有量が多すぎる場合は触媒活性が低くなる。

マンガンおよび／またはジルコニウムのみで修飾して希土類元素を含まない場合、耐水熱安定性が低くなり、副生成物も増大することから、希土類元素とマンガンおよび／またはジルコニウムは、その両者の効果により触媒の耐久性を向上させ、かつ副生成物の生成を抑制しているものと推定される。

【0016】

本発明の触媒の形状は特に限定されず、粉末や成型品等のいずれの形状のものでもよい。また、これらの触媒はゼオライトおよび希土類元素、マンガンおよび／またはジルコニウム以外の他の成分、例えばアルカリ元素、アルカリ土類元素、遷移金属、貴金属、ハロゲン、リン、バインダー等が含まれていてもよい。シリカ、アルミナ、マグネシアあるいは石英砂等の充填剤と混合して使用することも可能である。

【0017】

本発明の接触分解反応の様式は特に限定されないが、固定床、移動床、流動床等の形式の反応器を使用し、上記の触媒を充填した触媒層へ炭化水素原料を供給することにより行われる。このとき炭化水素原料は、窒素、水素、ヘリウムあるいはスチーム等で希釈されていてもよい。

反応温度は350～780℃、好ましくは500～750℃、さらに好ましくは600～700℃の範囲である。780℃を超える温度でも実施できるが、メタンおよびコークの生成が急増する。また、350℃未満では十分な活性が得られないため、一回通過あたりのオレフィン収量が少なくなる。

反応圧力は常圧、減圧あるいは加圧のいずれでも実施できるが、通常は常圧からやや加圧が採用される。

以上のような条件下に本発明の方法を実施すれば、低温で炭化水素原料を効率よく分解でき、エチレン、プロピレン等の軽質オレフィンを高収率で製造することができる。

【0018】

【実施例】

以下に本発明の実施例を挙げてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0019】

実施例 1

ゼオライトとして粉末状のプロトン型ZSM-5ゼオライト（ケイ光X線分析で測定した $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比=50、表面積 $380\text{m}^2/\text{g}$ 、粒子径 $150\mu\text{m}$ 以下）4gを、そのゼオライト中に含まれるアルミニウム2.6ミリモルと等モルに相当する硫酸マンガンを含む水溶液（0.62gの $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を脱イオン水60mlに溶解させたもの）に含浸し、40℃で2時間攪拌した。生成したスラリーを減圧下、40～60℃で攪拌しながら約2時間かけて水分を蒸発させ、白色の粉末を得た。得られた粉末を空气中、120℃で8時間乾燥した後、マッフル炉内で4時間かけて600℃まで昇温し、600℃で5時間焼成した。得られた固体を粉碎し、さらに0.4gのランタンを含む水溶液（0.99gの酢酸ランタン1.5水和物を脱イオン水60mlに溶解させたもの）に含浸し、マンガンを担持させたときと同様な操作で乾燥・焼成し、灰白色の固体を得た。それを乳鉢で粉碎し $150\mu\text{m}$ のふるいを通過させたものをLa-Mn/HZSM-5触媒とした。LaおよびMnの含有量は、ゼオライト中のアルミニウムに対する原子比でそれぞれ1.1、および1.0であった。

【0020】

次に、このようにして調製した触媒の高温水蒸気処理を行った後の触媒活性を、*n*-ヘキサンのパルス分解反応により評価した。

すなわち、実施例1で調製したLa-Mn/HZSM-5触媒を圧縮、粉碎、篩い分けし、約1mm Φ の粒状の触媒に成型した。この触媒1gを、固定床管型反応器に充填し、700℃で24時間、窒素およびスチームを流通させて高温水蒸気処理を行った（スチーム分圧：40kPa）。高温水蒸気処理終了後、反応器内を窒素でパージし、触媒床の温度を500℃に設定して*n*-ヘキサンのパルス分解反応を行った。キャリアーガスとして窒素を75cm³/minで流通させ、*n*-ヘキサンのパルス（導入液量1 μ l）を打込んで出口の*n*-ヘキサンの転化率を測定した。結果を表1に示す。

なお、表1には、比較のため未修飾のHZSM-5に同様な処理をして評価した結果もあわせて示した。

【0021】

実施例2

硫酸マンガンを含む水溶液の替わりに2.6ミリモルのオキシ硝酸ジルコニルを溶解させた水溶液（0.69gのZrO(NO₃)₂·2H₂Oを脱イオン水60mlに溶解させたもの）を用いたほかは、実施例1と同様な方法で、ランタンおよびジルコニウムで修飾したHZSM-5触媒（La-Zr/HZSM-5触媒）を調製した。LaおよびZrの含有量は、ゼオライト中のアルミニウムに対する原子比でそれぞれ1.1、および1.0であった。

この触媒の、高温水蒸気処理後の*n*-ヘキサンのパルス分解反応の結果を表1に示す。

【0022】

実施例3

硫酸マンガンを含む水溶液の替わりに、1.95ミリモルの硫酸マンガンと0.65ミリモルのオキシ硝酸ジルコニルを溶解させた水溶液（0.47gのMnSO₄·5H₂Oおよび0.174gのZrO(NO₃)₂·2H₂Oを脱イオン水60mlに溶解させたもの）を用いたほかは、実施例1と同様な方法で、ラ

ンタン、マンガンおよびジルコニウムで修飾した触媒 ($\text{La-Mn-Zr}/\text{HZSM-5}$ 触媒) を調製した。 La および $(\text{Mn}+\text{Zr})$ の含有量は、ゼオライト中のアルミニウムに対する原子比でそれぞれ 1.1、および 1.0 ($\text{Mn}+\text{Zr}$) であった。

この触媒の、高温水蒸気処理後の n -ヘキサンのパルス分解反応の結果を表 1 に示す。

【0023】

実施例 4

実施例 1 で調製した触媒 ($\text{La-Mn}/\text{HZSM-5}$ 触媒) の粉末 4 g を、リン酸水素二アンモニウム水溶液 (0.68 g のリン酸水素二アンモニウムを 60 ml の脱イオン水に溶解させたもの) に含浸し、40℃で 2 時間攪拌した。生成したスラリーを減圧下、40～60℃で攪拌しながら約 2 時間かけて水分を蒸発させ、灰白色の粉末を得た。得られた粉末を空气中、120℃で 8 時間乾燥した後、マッフル炉内で 4 時間かけて 600℃まで昇温し、600℃で 5 時間焼成した。得られた個体を乳鉢で粉碎し 150 μm のふるいを通過させたものを $\text{P-La-Mn}/\text{HZSM-5}$ 触媒とした。 La 、 Mn および P の含有量は、ゼオライト中のアルミニウムに対する原子比でそれぞれ 1.1、1.0 および 1.1 であった。

この触媒の、高温水蒸気処理後の n -ヘキサンのパルス分解反応の結果を表 1 に示す。

【0024】

実施例 5

$\text{La-Mn}/\text{HZSM-5}$ 触媒の代わりに実施例 2 の方法で調製した $\text{La-Zr}/\text{HZSM-5}$ 触媒を用いたほかは実施例 4 と同様な方法で $\text{P-La-Zr}/\text{HZSM-5}$ 触媒を調製した。 La 、 Zr および P の含有量は、ゼオライト中のアルミニウムに対する原子比でそれぞれ 1.1、1.0 および 1.1 であった。

この触媒の、高温水蒸気処理後の n -ヘキサンのパルス分解反応の結果を表 1 に示す。

【0025】

比較例 1

実施例 1 と同じ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比 = 50 のプロトン型 ZSM-5 ゼオライト 4 g を、0.4 g のランタンを含む水溶液 (0.99 g の酢酸ランタン 1.5 水和物を脱イオン水 60 ml に溶解させたもの) に含浸し、40℃で 2 時間攪拌した。生成したスラリーを減圧下、40～60℃で攪拌しながら約 2 時間かけて水分を蒸発させ、白色の粉末を得た。得られた粉末を空气中、120℃で 8 時間乾燥した後、マッフル炉内で 4 時間かけて 600℃まで昇温し、600℃で 5 時間焼成した。得られた個体を乳鉢で粉碎し 150 μm のふるいを通過させたものを La/HZSM-5 触媒とした。ゼオライト中のアルミニウムに対する La の含有量は原子比で 1.1 であった。

この触媒の、高温水蒸気処理後の n-ヘキサンのパルス分解反応の結果を表 2 に示す。

【0026】

比較例 2

比較例 1 と同様な方法で得られた La/HZSM-5 触媒 4 g を用いたほかは、実施例 4 と同様な方法でリンを担持し、P-La/HZSM-5 触媒を調製した。ゼオライト中のアルミニウムに対する La、P の含有量は原子比でいずれも 1.1 であった。

この触媒の、高温水蒸気処理後の n-ヘキサンのパルス分解反応の結果を表 2 に示す。

【0027】

比較例 3

実施例 1 と同じ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比 = 50 のプロトン型 ZSM-5 ゼオライト 4 g を、そのゼオライト中に含まれるアルミニウム 2.6 ミリモルと等モルに相当する硫酸マンガンを含む水溶液 (0.62 g の $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を脱イオン水 60 ml に溶解させたもの) に含浸し、40℃で 2 時間攪拌した。生成したスラリーを減圧下、40～60℃で攪拌しながら約 2 時間かけて水分を蒸発させ、白色の粉末を得た。得られた粉末を空气中、120℃で 8 時間乾燥した後、マッフル炉内で 4 時間かけて 600℃まで昇温し、600℃で 5 時間焼成した。

。得られた固体を乳鉢で粉碎し $150\ \mu\text{m}$ のふるいを通過させたものを $\text{Mn}/\text{HZSM}-5$ 触媒とした。ゼオライト中のアルミニウムに対する Mn の原子比で 1.0 であった。

この触媒の、高温水蒸気処理後の n -ヘキサンのパルス分解反応の結果を表 2 に示す。

【0028】

比較例 4

硫酸マンガンを含む水溶液の替わりに 2.6 ミリモルのオキシ硝酸ジルコニルを溶解させた水溶液 ($0.69\ \text{g}$ の $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を脱イオン水 $60\ \text{ml}$ に溶解させたもの) を用いたほかは、比較例 3 と同様な方法で、ジルコニウムで修飾した $\text{HZSM}-5$ 触媒 ($\text{Zr}/\text{HZSM}-5$ 触媒) を調製した。ゼオライト中のアルミニウムに対する Zr の含有量は原子比でそれぞれ 1.0 であった。

この触媒の、高温水蒸気処理後の n -ヘキサンのパルス分解反応の結果を表 2 に示す。

【0029】

比較例 5

比較例 3 と同様な方法で得られた $\text{Mn}/\text{HZSM}-5$ 触媒 $4\ \text{g}$ を用いたほかは、実施例 4 と同様な方法でリンを担持し、 $\text{P}-\text{Mn}/\text{HZSM}-5$ 触媒を調製した。 Mn 、 P の含有量は、ゼオライト中のアルミニウムに対する原子比でそれぞれ 1.0 、 1.1 であった。

この触媒の、高温水蒸気処理後の n -ヘキサンのパルス分解反応の結果を表 2 に示す。

【0030】

【表 1】

	触媒	n-ヘキサン転化率(%)
未修飾	HZSM-5	4.2
実施例 1	La-Mn/HZSM-5	15.5
実施例 2	La-Zr/HZSM-5	12.2
実施例 3	La-Mn-Zr/HZSM-5	15.0
実施例 4	P-La-Mn/HZSM-5	16.0
実施例 5	P-La-Zr/HZSM-5	12.5

【0031】

【表 2】

	触媒	n-ヘキサン転化率(%)
比較例 1	La/HZSM-5	4.5
比較例 2	P-La/HZSM-5	5.2
比較例 3	Mn/HZSM-5	6.5
比較例 4	Zr/HZSM-5	5.5
比較例 5	P-Mn/HZSM-5	6.8

【0032】

表 1 および表 2 を比較して明らかなように、本発明の実施例の触媒では、高温水蒸気処理後の触媒活性が、未修飾の触媒および比較例の触媒と比べて著しく高く保持されていることがわかる。

【0033】

実施例 6

実施例 1 で調製した La-Mn/HZSM-5 触媒を圧縮、粉碎、篩い分けし、約 1 mm Φ の粒状の触媒に成型した。この触媒 1 g を、内径 10 mm のステンレス製反応管（外径 3 mm の熱電対用内挿管付き）に充填した。触媒層の長さは約 30 mm であった。触媒層の上下には石英砂を充填した。この固定床反応器に空気を 40 cm³/min（0℃、1 気圧換算、以下同じ）で流しながら触媒層の温度を 650℃ まで昇温し、そのまま 1 時間前処理を行った。前処理終了後、触媒層の温度を 650℃ に保持し、原料として n-ブタンを 3.0 cm³/min、窒素およびスチームをそれぞれ 30 cm³/min、0.5 g/h の流量で

供給して、高温水熱条件下での n -ブタンの接触分解反応を行った。

反応生成物の分析をガスクロマトグラフィーにより行い、生成物収率および原料転化率を次式により算出した。

$$\text{生成物収率 (質量\%)} = (\text{各成分質量} / \text{供給原料質量}) \times 100$$

$$\text{原料転化率 (\%)} = (1 - \text{未反応原料質量} / \text{供給原料質量}) \times 100$$

反応結果を表 3 に示す。

【0034】

実施例 7～8

触媒として実施例 2 で調製した La-Zr/HZSM-5 、あるいは、実施例 4 で調製した P-La-Mn/HZSM-5 を用いたほかは、実施例 6 と同様にして n -ブタンの接触分解反応を行った。反応結果を表 3 に示す。

【0035】

比較例 6～7

触媒として比較例 2 で調製した P-La/HZSM-5 あるいは、比較例 3 で調製した Mn/HZSM-5 を用いたほかは、実施例 6 と同様にして n -ブタンの接触分解反応を行った。反応結果を表 4 に示す。

【0036】

【表 3】

		実施例 6		実施例 7		実施例 8	
触 媒		La-Mn/HZSM-5		La-Zr/HZSM-5		P-La-Mn/HZSM-5	
原 料		n-ブタン		n-ブタン		n-ブタン	
温度 (°C)		650		650		650	
流通時間 (hr)		2	50	2	50	2	50
原料転化率 (%)		94.9	91.5	96.3	92.7	93.8	90.2
生 成 物 収 率 ・ 対 原 料 wt %	エチレン	39.0	34.9	34.8	31.0	37.3	36.0
	プロピレン	14.8	14.5	21.4	22.0	14.7	15.3
	ブテン類	0.6	0.6	2.6	4.1	0.5	2.1
	芳香族	5.2	6.2	2.8	2.7	4.0	2.4
	メタン	16.3	15.2	13.7	13.0	15.8	15.2
	エタン	14.3	12.9	13.9	13.4	13.3	13.2
	プロパン	1.0	2.2	1.2	1.3	1.1	1.1
	イソブタン	0.7	0.9	0.3	0.3	1.0	1.3
	C ₅₊ 、コーク	2.2	2.1	2.8	1.3	2.0	2.1
	一酸化炭素	0.6	2.1	1.2	1.1	4.2	1.6
	二酸化炭素	0	0.9	0.3	0.3	4.3	0.8

【0037】

【表 4】

		比較例 6		比較例 7	
触 媒		P-La/HZSM-5		Mn/HZSM-5	
原 料		n-ブタン		n-ブタン	
温度 (°C)		650		650	
流通時間 (hr)		2	50	2	50
原料転化率 (%)		96.0	64.6	80.4	54.6
生 成 物 収 率 ・ 対 原 料 wt %	エチレン	38.9	22.2	23.2	17.7
	プロピレン	18.3	15.8	16.6	12.4
	ブテン類	2.2	3.2	1.7	2.4
	芳香族	2.5	0	0.7	0
	メタン	14.5	9.8	18.8	10.4
	エタン	13.9	9.3	12.6	7.9
	プロパン	1.1	1.4	1.0	0.4
	イソブタン	1.5	2.3	1.1	1.7
	C ₅₊ 、コーク	0.9	0.1	0.8	0.1
	一酸化炭素	2.3	0.5	4.4	1.8
	二酸化炭素	1.1	0	6.7	2.1

【0038】

表3および表4を比較して明らかなように、比較例の触媒を用いると、流通時間を長くした場合に転化率およびオレフィン収率の低下が大きく、長時間運転での耐久性に劣るのに対し、本発明の実施例の触媒を用いた場合には、転化率、オレフィン収率は長時間高い値に保たれている。

【0039】

【発明の効果】

本発明の方法によれば、ガス状あるいは液状炭化水素を原料とし、芳香族炭化水素や重質物等の副生成物を抑制し、長期間安定にエチレン、プロピレン等の軽質オレフィンを50%以上の高収率で製造することができる。また、従来の接触分解法に比較して100℃以上低い経済的に有利な条件でオレフィンの製造を実施できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ガス状あるいは液状炭化水素を原料に、従来法より低温で接触分解し、芳香族炭化水素や重質物等の副生成物を抑制し、エチレン、プロピレン等の軽質オレフィンを、選択的に高収率で、かつ、長期間安定に製造することができる、炭化水素の接触分解によるオレフィンの製造方法を提供すること。

【解決手段】 炭化水素原料を接触分解してオレフィンを製造するにあたり、希土類元素を含み、かつ、マンガンおよび／またはジルコニウムを含む、ペンタシル型のゼオライトを触媒として用いることを特徴とするオレフィンの製造方法。

【選択図】 なし

特願2002-312539

出願人履歴情報

識別番号

[000183657]

1. 変更年月日

2000年 6月30日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都墨田区横網一丁目6番1号

氏 名

出光石油化学株式会社